

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-62712

(43) 公開日 平成5年(1993)3月12日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21) 出願番号 特願平3-220200

(22) 出願日 平成3年(1991)8月30日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72) 発明者 生川 訓

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 雨堤 徹

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 中西 圭作

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊栖 康弘

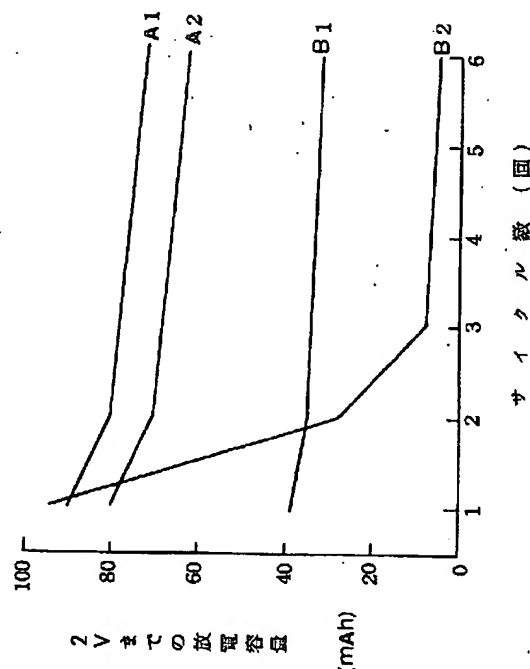
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 通常の使用状態におけるサイクル寿命の低下を最小限にして、過放電に対する放電容量の低下を極減する。

【構成】 非水電解液二次電池は、再充電可能な活物質を主体とする正極と、活物質にリチウムを含む負極とを備えている。とくに、この発明の二次電池は、正極と負極との理論容量比を、1:1~1.3の範囲に設定している。

【効果】 正極と負極の理論容量比を、極めて限られた範囲に設定することによって、過放電時に、正極が消費されて多量の負極活物質が残って放電反応が進み、電解液の分解、導電剤と負極活物質の反応等の副反応が起こって電池性能が劣化するのを効果的に防止できる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 再充電可能な活物質を主体とする正極と、活物質にリチウムを含む負極とを備える非水電解液二次電池において、

正極と負極との理論容量比が1:1~1.3の範囲に設計されたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主としてマンガ酸化物等の再充電可能な活物質を主体とする正極と、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金等の負極を備えた非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】正極の活物質が二酸化マンガで、負極がリチウムである非水電解液二次電池は、充電と放電するときに、正極と負極で下記の反応が起こる。

放電時の負極 $Li \rightarrow Li^+ + e^-$

放電時の正極 $MnO_2 + xLi^+ + e^- \rightarrow Li_xMnO_2$

充電時の負極と正極 $Li_xMnO_2 \rightarrow xLi + MnO_2$

【0003】すなわち、放電時における負極は、金属LiがLi⁺イオンとなって溶出し、充電するときには、Li⁺イオンが金属Liとなって表面に析出される。この反応で充放電される非水電解液二次電池は、充放電するにつれてリチウム量が減少する。それは、充電時に負極表面に析出されたリチウムが、電解液と徐々に反応し

充放電において下記の反応が進行する。

【0004】① 充電工程において、Li⁺イオンは負極の表面にLiとなって析出する。② 負極の表面に析出したLiは、その一部が溶媒と反応して化学的に不活性な反応生成物となる。③ 放電するときには、Liが溶出してLi⁺となる。しかしながらこの工程で、負極の表面に析出した全てのLiが溶出されない。それは、Liが溶媒と反応してできた不活性な反応生成物はLi⁺となって溶出しなからである。

【0005】このため、①の工程で負極に析出されたLiは、その全てを③の工程でLi⁺イオンとして溶出することができない。したがって、充放電が進行するにしたがって、負極から溶出できるリチウム量が減少してサイクル寿命を短くする。この欠点を解消するために、従来の非水電解液二次電池は、負極容量を正極容量の2倍以上としている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、負極容量を正極容量の2倍以上とした非水電解液二次電池は、電池電圧を0Vまで放電する、つまり過放電すると、再充電しても放電不可能となり、著しく容量が減少するという電池の性能劣化があった。それは、負極容量が正極

2

容量の2倍以上もある非水電解液二次電池は、0Vまで過放電されると、正極活物質と負極活物質が反応した後、つまり正極容量が使い果たされた後も、負極活物質が残っているため放電反応が進み、電解液の分解、導電剤と負極活物質の反応等の副反応が起こり電池性能が劣化することが理由である。

【0007】この発明は、さらにこの欠点を解決することを目的に開発されたもので、この発明の重要な目的は、通常の使用状態におけるサイクル寿命の短縮を可能な限り少なく制限して、過放電に対する放電容量の低下を極減できる非水電解液二次電池を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明の非水電解液二次電池は、前述の目的を達成するために下記の構成を備えている。すなわち、この発明の非水電解液二次電池は、再充電可能な活物質を主体とする正極と、活物質にリチウムを含む負極とを備えており、正極と負極との理論容量比を、1:1~1.3の範囲に設定したことを特徴としている。

【0009】正極の活物質には、例えば、MnO₂の複合化合物、TiS₂、クロム酸化合物、バナジウム化合物などが使用できる。また、負極には、Li-AI合金やLi-ウッドメタル合金が使用できる。

【0010】この発明の非水電解液二次電池は、好ましくは、正極の活物質をMnO₂の複合化合物、例えば、Li(OH)-MnO₂焼結体とし、負極はLi-AI合金やLi-ウッドメタル合金とする。

【作用】この発明の非水電解液二次電池は、正極と負極の理論容量比を1:1~1.3の範囲に設計している。この二次電池は、従来の非水電解液二次電池のように、負極を正極よりも著しく大容量とすることなく、特定の範囲に設定している。この二次電池は、過放電されたときには、正極と負極とがほぼ同じか、あるいは、多少は正極を先に消費するように設計している。したがって、従来の非水電解液二次電池のように、正極が消費された後に、多量の負極活物質が残って放電反応が進み、電解液の分解、導電剤と負極活物質の反応等の副反応が起こって電池性能を劣化させるのを防止できる。正極が消費された後、副反応が全くおこらないわけではないが、これを低く抑えることができ、電池性能の劣化もほとんどない。また、負極容量の減少に伴うサイクル寿命の減少も少なく抑制できる。

【0012】

【実施例】以下、この発明の実施例を図面に基づいて説明する。但し、以下に示す実施例は、この発明の技術思想を具体化するための非水電解液二次電池を例示するものであって、この発明の非水電解液二次電池は、構成部品の材質、形状、構造、配置等を下記のものに特定するものでない。この発明の非水電解液二次電池は、特許請求

の範囲に於て、種々の変更を加えることができる。

【0013】更に、この明細書は、特許請求の範囲を理解し易いように、実施例に示される部材に対応する番号を、「特許請求の範囲」、および「課題を解決する為の手段の欄」に示される部材に付記している。ただ、特許請求の範囲に示される部材を、実施例の部材に特定するものでは決してない。

【0014】図1は、本発明の実施例による、扁平型の非水電解液二次電池の半断面図を示している。この図において1は正極缶であり、その内底面には、正極2が正極集電体3を介して圧接されている。

【0015】正極には、水酸化リチウムと二酸化マンガンを、400℃で熱処理して得られた活物質と、導電剤としてのアセチレンブラック及び結着剤としてのフッ素樹脂を、90:8:2の重量比率で混合した正極合剤を所定量採取し成型したものである。

【0016】4はリチウム-アルミニウム合金板よりなる負極であって、負極集電体5を介して負極缶6の内底面に圧着されている。

【0017】7はポリプロピレン製のセパレータである。このセパレータには、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒に、 $LiClO_4$ を1モル溶解した非水電解液を含浸している。8は絶縁パッキングである。

【0018】電池寸法は外径24.0mmφ、厚み3.0mmである。正極の理論容量を100mAhとし、負極の理論容量100mAh、130mAhとする構成、つまり、正極と負極の理論容量比が1:1の電池A1と、理論容量比が1:1.3となる電池A2を上記の通り作製して、本発明の非水電解液二次電池を試作した。

【0019】また比較例として、正極容量が100mAhで、負極容量がその半分の50mAh、つまり理論容量比が1:0.5の非水電解液二次電池B1と、正極が100mAhで負極容量がその倍の200mAhと大きい、容量比1:2の非水電解液二次電池B2も試作した。

【0020】図2はこれらの非水電解液二次電池の過放電サイクルの特性図を示している。なお、充電条件は、出力電圧が3.5Vである定電圧電源に、保護抵抗100Ωを直列に接続して100時間充電した。放電は、1kΩの負荷を接続して、電池電圧が0Vとなるまで放電するサイクルとした。ただし、図2は、一般的に実際の機器で利用される電圧2ボルトまでの容量をプロットしている。この図より、過放電サイクル特性が、本発明電池A1、A2では著しく改善されているのが明確である。この図に示すように、負極容量を正極の2倍とした従来の比較電池B2は過放電による劣化が著しい欠点があ

る。

【0021】さらに、図3は、図2と異なる条件、すなわち通常の使用状態に近い充放電条件で試験した非水電解液二次電池の充放電サイクル特性図を示している。この特性は、5mAの定電流で充放電して試験した。充電は電池の電圧が3.5Vに上昇すると停止した。放電は電圧が2.0Vに降下すると停止した。この図に示すように、この発明の非水電解液二次電池A1、A2は、負極容量を正極容量の2倍とした比較電池B2にほぼ匹敵するサイクル寿命を実現した。

【0022】これ等図2と図3から明かなように、正極と負極の理論容量比を特定の範囲に制限したこの発明の非水電解液二次電池は、通常の使用状態におけるサイクル寿命をほとんど低下させることなく、0Vまで過放電するサイクル寿命を著しく長くできた。

【0023】なお、実施例では扁平形電池を例に示しているが、角形、円筒形でも同様の効果がある。

【0024】

【発明の効果】この発明の非水電解液二次電池は、再充電可能な活物質を主体とする正極と、活物質にリチウムを含む負極とを備え、正極と負極との理論容量比を1:1~1:1.3の範囲に特定している。この構成の非水電解液二次電池は、過放電による電池性能の劣化を極めて効果的に阻止することができ、しかも、通常の使用状態におけるサイクル寿命の低下を極めて少なくでき、工業的価値は極めて大である。このように、過放電におけるサイクル寿命の低下を阻止できるのは、負極と正極との理論容量比を、極めて限られた範囲に設定していることで、正極と負極とが同じように消費されて、副反応が起こって電池性能を低下させるのを防止できるからである。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施例を示す非水電解液二次電池の断面図

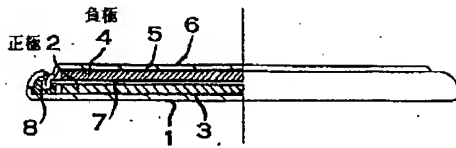
【図2】この発明の電池と従来の非水電解液二次電池のサイクル寿命を示すグラフ

【図3】この発明の電池と従来の非水電解液二次電池のサイクル寿命を示すグラフ

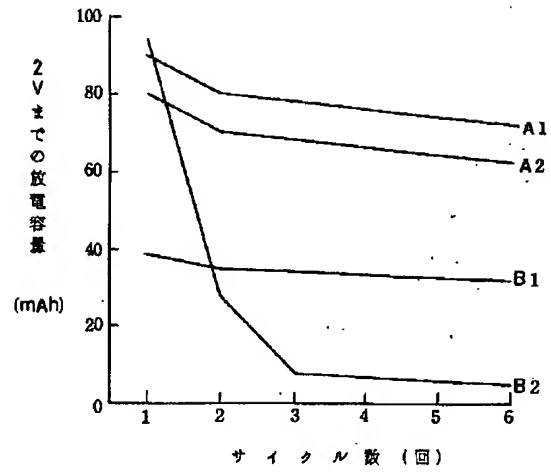
【符号の説明】

1…正極缶	2…
正極	
3…正極集電体	4
…負極	
5…負極集電体	6
…負極缶	
7…セパレータ	8
…絶縁パッキン	

【図1】



【図2】



【図3】

